

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-134643

(43)Date of publication of application : 23.05.1990

11
BB

(51)Int.Cl.

G03G 5/06
G03G 5/06
G03G 5/06
// C07D209/88
C07D213/74
C07D223/22
C07D521/00

No patent family

(21)Application number : 63-286863

(71)Applicant :

CANON INC

(22)Date of filing : 15.11.1988

(72)Inventor :

KANAMARU TETSUO

KIKUCHI NORIHIRO

SUZUKI KOICHI

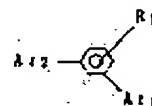
MATSUMOTO MASAKAZU

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic sensitive body capable of retarding fluctuation of a light part potential and a dark part potential in a stage of forming continuous picture image by repetitive charge and exposure by incorporating a specified compd. into a photosensitive layer.

CONSTITUTION: A compd. expressed by the formula I is incorporated into a photosensitive layer. In the formula I, each Ar1 and Ar2 is an aryl or heterocyclic group which may have a substituent, wherein at least one of Ar1 and Ar2 has a residue expressed by the formula II; each R1-R3 is an H atom, an alkyl group, etc. In the formula II, each R2 and R3 is an H atom, a (substituted) alkyl or (substituted)aryl group, etc., wherein R2 and R3 may form a 5- to 7-membered ring together with an N atom to be bonded. Thus, an electrophotographic sensitive body having high sensitivity and retarded fluctuation of a light part potential and a dark part potential when it is charged and exposed repeatedly, is obt'd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-134643

⑬ Int. Cl.⁵

G 03 G 5/06

識別記号

3 1 2

3 1 5

3 1 6 Z

庁内整理番号

6906-2H

6906-2H

6906-2H

7375-4C

8314-4C

8413-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)5月23日

// C 07 D 209/88
213/74
223/22
521/00

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-286863

⑰ 出 願 昭63(1988)11月15日

⑱ 発 明 者	金 丸	哲 郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	菊 地	憲 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	鈴 木	幸 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本	正 和	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キヤノン株式会社			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 狩 野 有			

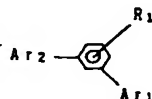
明 細 書

1. 発明の名称 電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に感光層を積層した電子写真感光体において、感光層が下記の一般式で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式



式中、Ar₁およびAr₂は置換基を有してもよいアリール基または複素環基を表わし、Ar₁、Ar₂のうち少なくとも一つは



基(式中、R₂およびR₃は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラール基または複素環基を表わし、またR₂とR₃は結合する窒素原子と共に5~7員環を形成してもよい)を有し、R₁は水素原子、アルキ

ル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基またはトリフルオロメチル基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは改善された電子写真特性を与える低分子の有機光導電体を有する電子写真感光体に関する。

〔従来の技術〕

近年、有機化合物を光導電材料として用いた電子写真感光体が数多く開発されている。

その中で実用化されているものは、殆どが光導電体を電荷発生材料と電荷輸送材料とに機能分離した形態をとっている。

しかし、これらの電子写真感光体は無機系電子写真感光体に比べて一般的に耐久性が低いことが一つの大きな欠点であるとされてきた。

耐久性としては、感度、残留電位、帯電能、画像ボケなどの電子写真物性面の耐久性および擦擦による感光体表面の摩耗や傷などの機械的耐久性

に大別されるが、電子写真物性面の耐久性に関しては、コロナ放電により発生するオゾン、 NO_x などや光照射により感光体表面層に含有される電荷輸送材料が劣化することが主原因であることが知られている。

なお、有機電荷輸送材料としては、米国特許第4150987号明細書などに記載のヒドラゾン化合物、米国特許第3837851号明細書などに記載のトリアゾールピラズリン化合物、特開昭58-198043号公報などに記載のステルベン化合物、特開昭56-119132号公報、特開昭61-295558号公報や特開昭62-201447号公報などに記載のベンジジン化合物、特開昭52-4242号公報などに記載のジフェニルメタン化合物など、数多く提案されており、上記耐久性の面ではかなり改善されつつあるが、未だ十分とは言えないのが現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

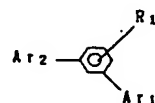
本発明の目的は、新規な有機光導電体を提供すること、前述の欠点または不利を解消した電子写

真感光体を提供することである。

〔課題を解決する手段、作用〕

本発明は、導電性支持体上に感光層を積層した電子写真感光体において、感光層が下記の一般式で示す化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体から構成される。

一般式



式中、 Ar_1 および Ar_2 は置換基を有してもよいアリール基または複素環基を表わし、 Ar_1 、 Ar_2 のうち少なくとも一つは



置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アラルキル基または複素環基を表わし、また R_2 と R_3 は結合する窒素原子と共に5～7員環を形成してもよい)を有し、 R_1 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基またはトリフルオロメチル基

を表わす。

具体的には、 Ar_1 および Ar_2 において、アリール基としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの基、複素環基としてはピロール、オキサゾール、ビリジン、キノリン、カルバゾールなどの基が挙げられ、また、 R_1 において、アルキル基としてはメチル、エチル、プロピルなどの基、アラルキル基としてはベンジル、フェネチルなどの基、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシなどの基、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子などの基、アシル基としてはアセチル、ブチリルなどの基が挙げられる。

さらに、上記基の置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどのアリール基、ピロール、ビリジン、カルバゾールなどの複素環基などが挙げられる。

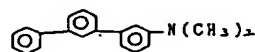
また、 R_2 および R_3 において、アルキル基と

してはメチル、エチル、プロピルなどの基、アリール基としてはベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどの基、アラルキル基としてはベンジル、フェネチルなどの基、複素環基としてはピロール、ビリジン、キノリン、カルバゾールなどの基が挙げられ、さらに5～7員環としてはアクリジン環、カルバゾール環が挙げられる。

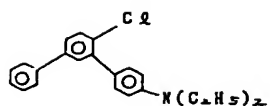
上記基の有してもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピルなどのアルキル基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなどのアリール基、ピロール、ビリジン、カルバゾールなどの複素環基、ベンジル、フェネチルなどのアラルキル基、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子などが挙げられ、さらに上記基は置換基を有してもよい。

以下に、前記一般式で示す化合物について、代表例を列挙する。

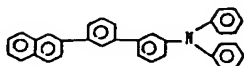
化合物例(1)



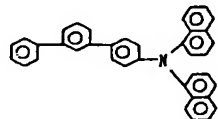
化合物例 (2)



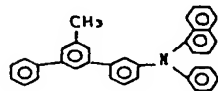
化合物例 (3)



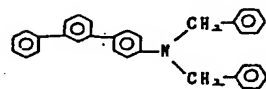
化合物例 (4)



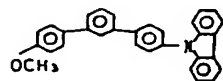
化合物例 (5)



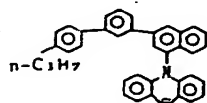
化合物例 (6)



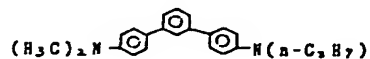
化合物例 (12)



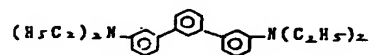
化合物例 (13)



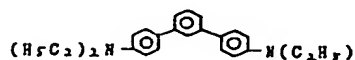
化合物例 (14)



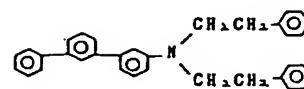
化合物例 (15)



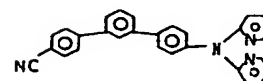
化合物例 (16)



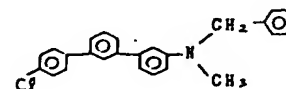
化合物例 (7)



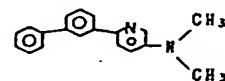
化合物例 (8)



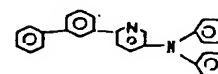
化合物例 (9)



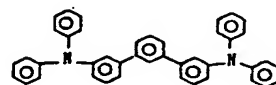
化合物例 (10)



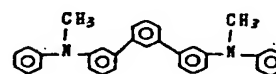
化合物例 (11)



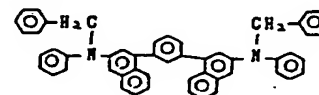
化合物例 (17)



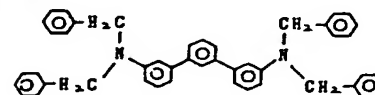
化合物例 (18)



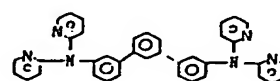
化合物例 (19)



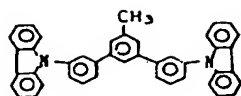
化合物例 (20)



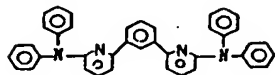
化合物例 (21)



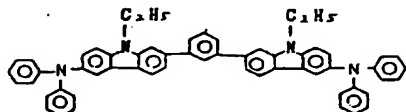
化合物例 (22)



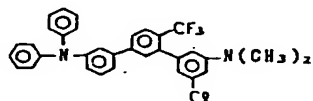
化合物例 (23)



化合物例 (24)

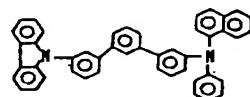


化合物例 (25)

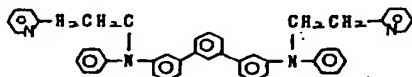


化合物例 (26)

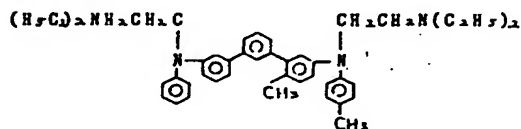
化合物例 (31)



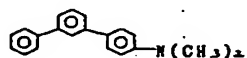
化合物例 (32)



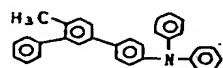
化合物例 (33)



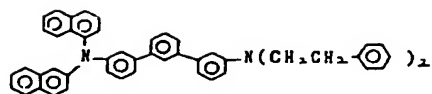
化合物例 (34)



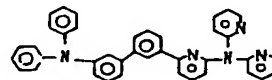
化合物例 (35)



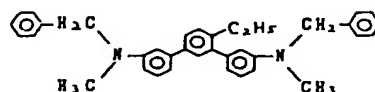
化合物例 (27)



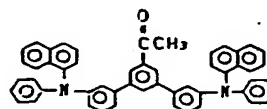
化合物例 (28)



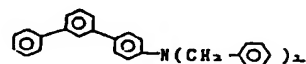
化合物例 (29)



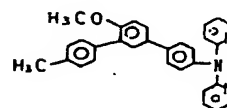
化合物例 (30)



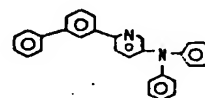
化合物例 (36)



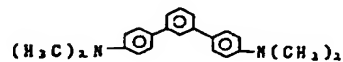
化合物例 (37)



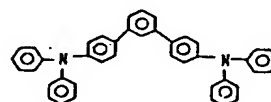
化合物例 (38)



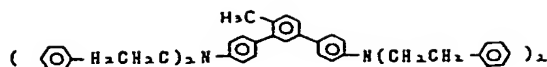
化合物例 (39)



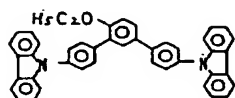
化合物例 (40)



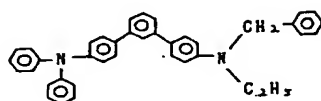
化合物例(41)



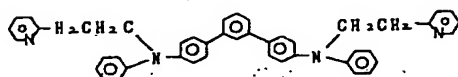
化合物例(42)



化合物例(43)



化合物例(44)



5.00g(19.1ミリモル)を無水テトラハイドロフラン50mlに溶かし、室温で攪拌しながら、油性水素化ナトリウム(含量60%)を4.60g(114.6ミリモル)をゆっくり添加した。添加終了後、更に室温で15分間攪拌した後、ヨウ化メチル21.69g(152.8ミリモル)をゆっくり滴下し、3時間加熱攪拌を行った。反応終了後、反応液を水にあげ、析出した結晶をメタノール洗浄し、さらに再結晶により精製し、目的化合物4.61gを得た。

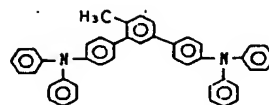
元素分析

	計算値(%)	実測値(%)
C	83.50	83.51
H	7.65	7.60
N	8.85	8.89

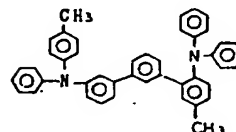
なお、合成例以外の化合物についても、一般に同様な手法で合成される。

本発明の好ましい具体例では、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した電子写真感光体の電荷輸送物質に前記一般式で示す化合物を用い

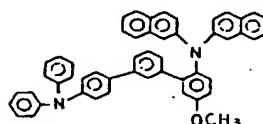
化合物例(45)



化合物例(46)

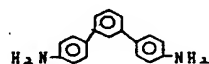


化合物例(47)



合成例(化合物例(39)の合成)

m-ターフェニルを既知方法によりニトロ化、続いて還元して得た



る。

本発明における電荷輸送層は前記一般式で示す化合物と結着剤とを適当な溶剤に溶解させた溶液を塗布し、乾燥させることにより形成させることが好ましい。

ここに用いる結着剤としては、例えばポリアリレート、ポリスルホン、ポリアミド、アクリル樹脂、アクリロニトリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリカーボネート、ポリウレタンあるいは共重合体、例えばスチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーなどを挙げることができる。

また、このような絶縁性ポリマーの他に、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーも使用できる。

この結着剤と本発明の電荷輸送物質との配合割合

合は、結着剤100重量部当り電荷輸送物質を10～500重量部とすることが好ましい。

電荷輸送層は、下述の電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受けるとともに、これらの電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。この際、この電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されていてもよく、またその下に積層されていてもよい。しかし、電荷輸送層は、電荷発生層の上に積層されていることが望ましい。

この電荷輸送層は、電荷キャリアを輸送できる限界があるので、必要以上に膜厚を厚くすることができない。一般的には5～40μmであるが、好ましい範囲は10～30μmである。

このような電荷輸送層を形成する際に用いる有機溶剤は、使用する結着剤の種類によって異なり、または電荷発生層や下述の下引層を溶解しないものから選択することが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチ

ルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族化合物などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。乾燥は、室温における指触乾燥のち、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、一般的には30～200℃の温

度で5分～2時間の範囲で静止または送風下で行なうことが好ましい。

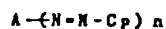
本発明における電荷輸送層には種々の添加剤を含有させて用いることもできる。例えば、ジフェニル、m-ターフェニル、ジブチルフタレートなどの可塑剤、シリコンオイル、グラフト型シリコンポリマー、各種フルオロカーボン類などの表面潤滑剤、ジシアノビニル化合物、カルバゾール誘導体などの電位安定剤、β-カロチン、N1錯体、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンなどの酸化防止剤などを挙げることができる。

本発明における電荷発生層は、セレン、セレンエテル、アモルファスシリコンなどの無機の電荷発生物質、ピリウム系染料、チアピリウム系染料、アズレニウム系染料、チアシアニン系染料、キノシアニン系染料などのカチオン染料、スクバリウム塩系染料、フタロシアニン系染料、アントアントロン系染料、ジベンズピレンキノ系染料、ピラントロン系染料などの多環キノ

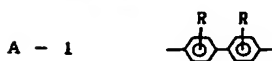
ン染料、インジゴ系染料、キナクリドン系染料、アゾ染料などの有機の電荷発生物質から選ばれた材料を単独ないしは組合せて用い、蒸着層あるいは塗布層として用いることができる。

上記電荷発生物質のうち、特にアゾ染料は多岐にわたっているが、特に効果の高いアゾ染料の代表的構造例を次に説明する。

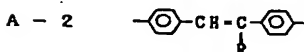
アゾ染料の一般式として下記のように中心骨格をA、カプラー部分をCpとして示し、ここでnは1または2とし、具体例を挙げる。



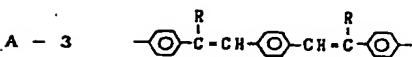
Aの具体例としては、



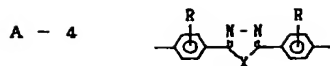
(R: 水素原子、塩素原子、メトキシ基)



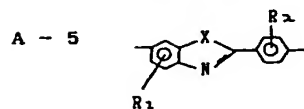
(R: 水素原子、シアノ基)



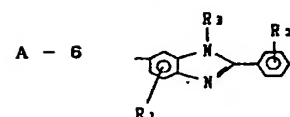
(R: 水素原子、シアノ基)



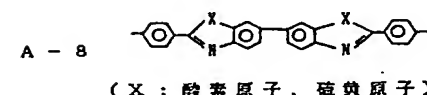
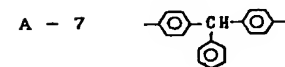
(X : 酸素原子、硫黄原子 R : 水素原子、メチル基、塩素原子)



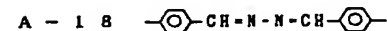
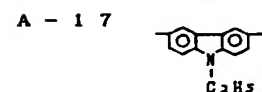
(X : 酸素原子、硫黄原子 R₁、R₂ : 水素原子、メチル基、塩素原子)



(R₁、R₂ : 水素原子、メチル基、塩素原子など、R₃ : 水素原子、メチル基、
()



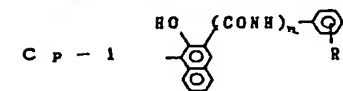
(X : 酸素原子、硫黄原子)



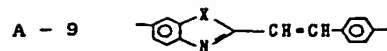
(R : 水素原子、メチル基)



またC P の具体例としては、



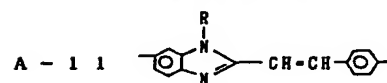
(R : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など)



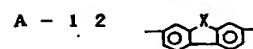
(X : 酸素原子、硫黄原子)



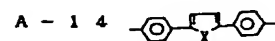
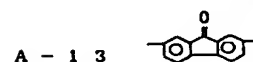
(X : 酸素原子、硫黄原子)



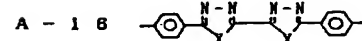
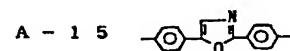
(R : 水素原子、メチル基)



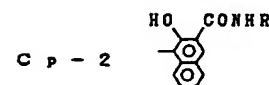
(X : -CH₃、酸素原子、硫黄原子、-SO₂)



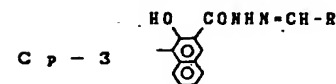
(X : 酸素原子、硫黄原子)



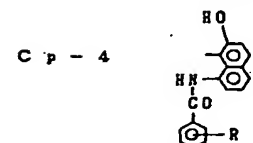
n : 1 または 2)



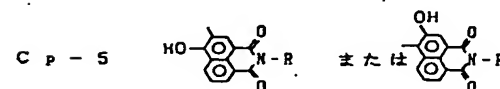
(R : メチル基、エチル基、プロピル基など)



[R : アルキル基、 (R' : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など)]

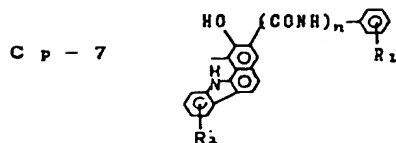
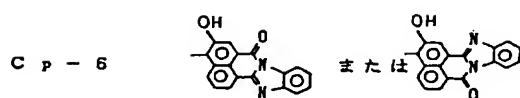


(R : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など)



または

(R : アルキル基、アリール基など)



(R₁、R₂ : 水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキル基、ニトロ基など n : 1 または 2)

などが挙げられる。

これら中心骨格 A およびカプラー C p は適宜組合せにより電荷発生物質となる顔料を形成する。

電荷発生層は、前述の電荷発生物質を適当な結着剤に分散させ、これを支持体の上に塗工することによって形成でき、また、真空蒸着装置により蒸着膜を形成することによって形成できる。

キシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族化合物などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行なうことができる。

乾燥は、室温における指触乾燥ののち、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、一般的には 30 ~ 200 °C の温度で 5 分 ~ 2 時間の範囲で静止または送風下で行なうことが好ましい。

電荷発生層は、十分な吸光度を得るために、で

上記結着剤としては広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレンなどの有機光導電性ポリマーから選択できる。

好ましくはポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノール A とフタル酸の重縮合体など)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

電荷発生層中に含有する樹脂は、80 重量%以下、好ましくは 40 重量%以下が適している。

塗工の際に用いる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホ

キド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼンなどの芳香族化合物などを用いることができる。

このような電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は、導電層を有する支持体の上に設けられる。導電層を有する支持体としては、支持体自体が導電性をもつもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、バナジウム、モリブデン、クロム、チタン、ニッケル、インジウム、金や白金などを用いることができ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ合金などを真空蒸着法によって被膜形成された層を有するプラスチック(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリフッ化エチレンなど)、導電性粒子(例えばアルミニウム粉末、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、

カーボンブラック、銀粒子など)を適当なバインダーとともにプラスチックまたは前記導電性支持体の上に被覆した支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した支持体や導電性ポリマーを有するプラスチックなどを用いることができる。

導電性支持体と感光層の間にバリアー機能と接着機能をもつ下引層を設けることもできる。

下引層は、カゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロンなど)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウムなどによって形成できる。

下引層の膜厚は0.1~5μm、好ましくは0.5~3μmが適当である。

導電性支持体、電荷発生層、電荷輸送層の順に積層した感光体を使用する場合において、本発明における電荷輸送化合物は正孔輸送性であるので、電荷輸送層表面を負に帯電する必要があり、帯電後露光すると露光部では電荷発生層において生

成した正孔が電荷輸送層に注入され、その後表面に達して負電荷を中和し、表面電位の減衰が生じ、未露光部との間に静電コントラストが生じる。

現像時には、正荷電性トナーを用いる必要がある。

本発明の別の具体例では、前述のアゾ顔料あるいは米国特許第3554745号明細書、同第3567438号明細書、同3586500号明細書などに関示のビリリウム染料、チアビリリウム染料、セレナビリリウム染料、ベンゾビリリウム染料、ベンゾチアビリリウム染料、ナフトビリリウム染料、ナフトチアビリリウム染料などの光導電性を有する顔料や染料を増感剤としても用いることができる。

また、別の具体例では、米国特許第3684502号明細書などに関示のビリリウム染料とアルキリデンジアリーレン部分を有する電気絶縁重合体との共晶錯体を増感剤として用いることもできる。この共晶錯体は、例えば4-[4-ビス(2-クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ジ

フェニルチアビリリウムパークロレートとポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)をハロゲン化炭化水素系溶剤、例えばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロルベンゼン、プロモベンゼン、1,2-ジクロルベンゼンなどに溶解した後、これに非極性溶剤、例えばヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルベンゼン、リグロインなどを加えることによって粒子状共晶錯体として得られる。

この具体例における電子写真感光体には、スチレン-ブタジエンコポリマー、シリコン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニリデン-アクリロニトリルコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ビニルアセテート-塩化ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリ-N-ブチルメタクリレート、ポリエステル類、セルロースエステル類などを結着剤として含有することができる。

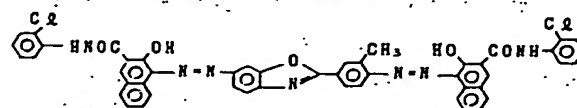
本発明の電子写真感光体は、電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、電子写真式製版システムなどの電子写真応用分野にも広く用いることができる。

本発明の電子写真感光体は、高感度であり、また繰り返し帯電および露光を行なった時の明部電位と暗部電位の変動が小さい利点を有している。

【実施例】

実施例1

下記構造式で示すジスアゾ顔料5gをブチラール樹脂(ブチラール化度63モル%)2gをシクロヘキサノン100mlに溶解した液と共にサンドミルで24時間分散し、塗工液を調製した。



この塗工液をアルミシート上に乾燥膜厚が0.2μmとなるようにマイヤバーで塗布し、電荷発生層を形成した。

次に、電荷輸送物質として化合物例(39)を

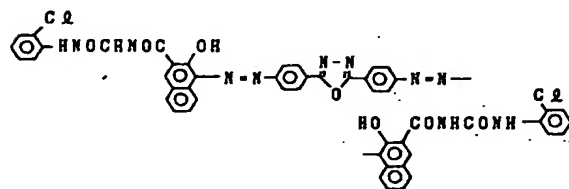
10gとポリカーボネート（平均分子量2万）を10gをクロロベンゼン70gに溶解し、この液を先の電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚が20 μ mの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成した。

こうして作成した電子写真感光体を川口電機株式会社製静電複写紙試験装置Model-SP-428を用いてスタチック方式で-5KVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度20ルクスで露光し、帯電特性を調べた。

帯電特性としては、表面電位(V_0)と1秒間暗減衰させた時の電位(V_1)を1/2に減衰するに必要な露光量($E_{1/2}$)を測定した。

さらに、繰り返し使用した時の暗部電位と明部電位の変動を測定するために、本実施例で作成した電子写真感光体をキャノン製PPC複写機NP-3525の感光ドラム用シリンダーに貼り付けて、同機で5,000枚の複写を行ない、初期と5,000枚複写後の暗部電位(V_D)および明部電位(V_L)の変動を測定した。

この各実施例においては、実施例1で用いた電荷輸送化合物例(39)に代え、化合物例(5)、(7)、(8)、(12)、(13)、(14)、(17)、(20)、(23)、(25)、(31)、(34)、(40)および(41)を用い、かつ、電荷発生物質として下記構造式の顔料を用い、他の条件は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。



各感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法によって測定した。結果を示す。

実施例	化合物例	V_0 (-V)	V_1 (-V)	$E_{1/2}$ (μ as, sec)
2	(5)	710	700	1.9
3	(7)	740	730	2.2
4	(8)	715	700	1.8

なお、初期の V_D と V_L は各々-700V、-200Vとなるように設定した。

また比較のために電荷輸送物質として実施例1で用いた電荷輸送物質に代えて下記構造の化合物を用い、同様の電子写真感光体を作成し、同様に電子写真特性を測定した。



結果を示す。

	V_0 (V)	V_1 (V)	$E_{1/2}$ (μ as, sec)
実施例1	-700	-690	1.9
比較例	-715	-620	8.9
初 期 (V) 5千枚耐久後 (V)			
実施例1	V_D -700	-675	
	V_L -200	-215	
比較例	V_D -700	-610	
	V_L -200	-285	

上記の結果から明らかなように、本発明で特定する電荷輸送物質を用いた場合は良好な感度を有し、耐久時の電位変動も少ないことが分る。

実施例2~15

5	(12)	700	680	2.0
6	(13)	705	685	1.7
7	(14)	710	710	2.0
8	(17)	705	700	1.8
9	(20)	725	715	1.7
10	(23)	730	725	2.1
11	(25)	700	695	2.1
12	(30)	730	725	2.0
13	(34)	735	720	1.8
14	(40)	710	710	1.7
15	(41)	710	700	1.4

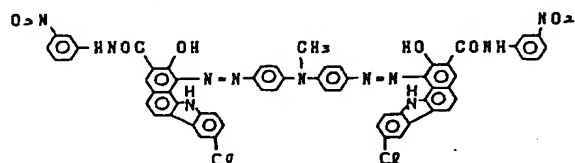
実施例	初 期		5千枚耐久後	
	V_D (-V)	V_L (-V)	V_D (-V)	V_L (-V)
2	700	200	690	210
3	700	200	680	215
4	700	200	675	210
5	700	200	670	220
6	700	200	700	210
7	700	200	700	220
8	700	200	695	220

9	700	200	690	210
10	700	200	675	205
11	700	200	680	210
12	700	200	685	205
13	700	200	690	210
14	700	200	695	220
15	700	200	670	225

実施例16

アルミニウムシリンダー上にカゼインのアノニフ水溶液（カゼイン11.2g、28%アノニフ水1g、水222ml）をブレードコーティング法で塗布し、乾燥膜厚1μmの下引層を形成した。

次に、下記構造式で示す電荷発生物質10g、



振波長780nm）を用いた。結果を示す。

V_0 : -740V V_1 : -735V

$E1/2$: 2.7マイクロジュール/cm²

次に、同上の半導体レーザーを備えた反転現像方式の電子写真方式プリンターであるレーザービームプリンター（キャノン製、LB P-CX）に上記感光体をLB P-CXの感光体に置き代えてセットし、実際の画像形成テストを行なった。

条件は、一次帯電後の表面電位：-700V、像露光後の表面電位：-150V（露光量2.0マイクロジュール/cm²）、転写電位：+700V、現像剤極性：負極性、プロセススピード：50mm/sec、現像条件（現像バイアス）：-450V、像露光スキャン方式：イメージスキャン、一次帯電前露光：50lux, secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号および画像信号に従ってラインスキャンして行なったが、文字、画像共に良好なプリントが得られた。さらに、連続3,000枚の画出しを行なったところ、初期から3,000枚まで安定した

ブチラール樹脂（ブチラール化度63モル%）を5gとシクロヘキサノン200gをボールミル分散機で48時間分散を行なった。この分散液を先に形成した下引層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥膜厚0.15μmの電荷発生層を形成した。

次に、化合物例（29）を10g、ポリメチルメタクリレート（平均分子量5万）10gをクロロベンゼン70gに溶解し、先に形成した電荷発生層の上にブレードコーティング法により塗布し、乾燥膜厚19μmの電荷輸送層を形成した。

こうして作成した電子写真感光体に-5KVのコロナ放電を行なった。この時の表面電位を測定した（初期電位 V_0 ）。さらに、この感光体を1秒間暗所で放置した後の表面電位を測定した。

感度は、暗減衰した後の電位 V_1 を1/2に減衰するのに必要な露光量（ $E1/2$ 、マイクロジュール/cm²）を測定することで評価した。

この際、光源としてガリウム/アルミニウム/ヒ素の三元系半導体レーザー（出力：5mw、発

良好なプリントが得られた。

実施例17

4-（4-ジメチルアミノフェニル）-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート3gと化合物例（19）を5gをポリエステル（ポリエステルアドヒーズ49000、デュポン社製）のトルエン（50重量部）-ジオキサン（50重量部）溶液100mlに混合し、ボールミルで6時間分散した。この分散液を乾燥後の膜厚が15μmとなるようにマイヤーバーでアルミニウムシート上に塗布した。

こうして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例1と同様の方法で測定した。結果を示す。

V_0 : -730V V_1 : -725V

$E1/2$: 4.72lux, sec

初期

V_D : -700V V_L : -200V

5千枚耐久後

V_D : -680V V_L : -215V

実施例 18

4-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,6-ジフェニルチアピリリウムパークロレート 3 g とポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート) 3 g をジクロルメタン 200 ml に十分に溶解した後、トルエン 100 ml を加え、共晶錯体を沈殿させた。この沈殿物を遠隔した後、ジクロルメタンを加えて再溶解し、次いでこの溶液に n-ヘキサン 100 ml を加えて共晶錯体の沈殿物を得た。

この共晶錯体 5 g をポリビニルブチレール 2 g を含有するメタノール溶液 95 ml に加え、5 時間ボールミル分散機で分散した。この分散液をカゼイン層を有するアルミ板の上に乾燥後の膜厚が 0.4 μm となるようにマイヤーバーで塗布して電荷発生層を形成した。

次いで、電荷発生層の上に化合物例(43)を用いる他は実施例 1 と全く同様にして電荷輸送層の被覆層を形成した。

こうして作成した電子写真感光体の電子写真特

性を実施例 1 と同様の方法により測定した。結果を示す。

$V_0 : -730V$ $V_1 : -710V$

$E1/2 : 3.7 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

初期

$V_D : -700V$ $V_L : -200V$

5 千枚耐久後

$V_D : -685V$ $V_L : -215V$

実施例 19

アルミ板上にカゼインのアンモニア水溶液(前出)をマイヤーバーで塗布し、乾燥膜厚が 1 μm の下引層を形成した。この上に実施例 12 の電荷輸送層および電荷発生層を順次積層し、層構成を相違する他は実施例 12 と全く同様にして電子写真感光体を作成し、実施例 12 と同様に帯電特性を測定した。但し、帯電極性を+とした。結果を示す。

$V_0 : +710V$ $V_1 : +705V$

$E1/2 : 3.4 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

実施例 20

$V_0 : -710V$ $V_1 : -685V$

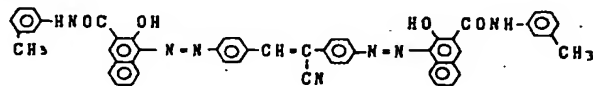
$E1/2 : 3.9 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

[発明の効果]

本発明の特定の化合物を電荷輸送物質として含有する電子写真感光体は、高感度であり、また繰り返し帯電露光による連続画像形成に際して明部電位と暗部電位の変動が小さい耐久性に優れた電子写真感光体である。

アルミ板上に可溶性ナイロン(6-66-610-12 四元ナイロン共重合体)の 5% メタノール溶液を塗布し、乾燥膜厚が 0.5 μm の下引層を形成した。

次に、下記構造式の顔料 5 g をテトラヒドロフラン 95 ml 中にサンドミル分散機で 20 時間分散した。



次いで化合物例(18)を 5 g とビスフェノール Z 型ポリカーボネート(粘度平均分子量 3 万) 10 g をクロロベンゼン 30 ml に溶かした液を先に調製した分散液に加え、サンドミルでさらに 2 時間分散した。この分散液を先に形成した下引層上に乾燥後の膜厚が 20 μm となるようにマイヤーバーで塗布し、乾燥した。

こうして作成した電子写真感光体の電子写真特性を実施例 1 と同様の方法で測定した。結果を示す。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 狩野 有